

INVESTIGACIÓN

Detección de adulteraciones y/o contaminaciones del aceite de oliva virgen extra con aceites de semillas y aceite de orujo de oliva

Por **A. Contiñas, S. Martínez, J. Carballo e I. Franco***

Área de Tecnología de los Alimentos.

Facultad de Ciencias de Ourense.

Universidad de Vigo. 32004 Ourense, España

(* autor para la correspondencia: inmatec@uvigo.es)

RESUMEN

Detección de adulteraciones y/o contaminaciones del aceite de oliva virgen extra con aceites de semillas y aceite de orujo de oliva.

El objetivo de este trabajo ha sido determinar en un número representativo de muestras de aceite de oliva virgen, orujo de oliva y de semillas (girasol y soja) el contenido en ácidos grasos, escualeno y triglicéridos, y los valores de parámetros espectrofotométricos; asimismo, y en función de los parámetros diferenciadores de cada tipo de aceite, se intentó detectar posibles contaminaciones y/o adulteraciones del aceite de oliva virgen con aceites de semillas y orujo de oliva. El valor de K_{270} y la suma de los porcentajes de los isómeros trans-linoleico y trans-linolénico permitió detectar una presencia del 10% de aceite de orujo refinado en aceite de oliva virgen extra. Los valores de ΔE_{CN42} y los porcentajes de la suma de los isómeros trans-linoleico y trans-linolénico permiten detectar el 1% y 2% de aceite refinado de girasol y soja, respectivamente, en aceite de oliva virgen extra. La realización de un análisis discriminante con las variables ΔE_{CN42} , ΔK y la suma de los isómeros trans-linoleico y trans-linolénico permite diferenciar correctamente las tres adulteraciones efectuadas: 1%, 2% y 10% con aceite de girasol, soja y orujo de oliva refinados, respectivamente.

PALABRAS-CLAVE: Aceite de oliva virgen extra – Aceite de semillas – Aceite de orujo de oliva – Adulteración.

SUMMARY

Detection of contaminations and/or adulterations of the extra virgin olive oil with seeds oils (sunflower and soybean) and olive pomace oil.

The objective of this work was to determine the contents of fatty acids, squalen and triglycerides and the values of some spectrophotometric parameters in a representative number of samples of refined seed oil (sunflower and soybean), refined olive pomace oil and extra virgin olive oil and to attempt the detection of possible contaminations and/or adulterations of the virgin olive oil with seed oils or residue olive oil from the differentiating parameters of each oil type was carried out. The K_{270} value and the sum of the percentages of the trans-linoleic and trans-linolenic isomers allow for detection of the presence of 10% refined residue olive oil in extra virgin olive oil. The detection of 1% and 2%

sunflower and soybean oils respectively, in extra virgin olive oil was possible through the ΔE_{CN42} values and the percentages of the sum of the isomeric trans-linoleic and trans-linolenic. The three adulterations made (1%, 2% and 10% refined sunflower oil, refined soybean oil and refined olive pomace oil, respectively, in extra virgin olive oil) were correctly differentiated by applying discriminant analysis techniques using ΔE_{CN42} , ΔK and the sum of the trans-linoleic and trans-linolenic isomers as variables.

KEY-WORDS: Adulterations – Extra virgin olive oil – Olive residue oil – Seed Refined oil.

1. INTRODUCCIÓN

El aceite de oliva virgen es obtenido de los frutos del olivo (*Olea europea* L.) por procedimientos mecánicos u otros medios físicos en condiciones, especialmente térmicas, que no alteren sus propiedades (Consejo Oleícola Internacional).

El aceite de oliva representa sólo el 3,3% de la producción del conjunto de aceites y grasas vegetales, concentrándose la producción olivarera en la cuenca del Mediterráneo; aproximadamente el 75% de esta producción pertenece a los países de la Unión Europea y solamente España (España es el primer país productor y exportador del mundo) e Italia producen la mitad del aceite de oliva mundial.

El alto precio en el mercado y los conocidos beneficios para la salud atribuidos al aceite de oliva (Visioli y Galli, 1998), hacen de este producto un objetivo de diferentes tipos de fraudes tales como adulteraciones por mezcla con otros aceites de distinta procedencia. Esto es especialmente cierto para el aceite de oliva virgen extra que en los mercados internacionales alcanza precios mucho más altos que cualquier otro tipo de aceite vegetal.

Existen en la bibliografía diferentes pruebas físicas, químicas, cromatográficas y espectrofotométricas que permiten detectar pequeñas adiciones en el aceite de oliva virgen extra de aceite de oliva de

baja calidad (Blanch *et al.*, 1998; Ruiz del Castillo *et al.*, 1998), aceite de avellana (Ruiz del Castillo *et al.*, 1998) y aceites de semillas (Amr y Abu al Rub, 1993; Favier *et al.*, 1998). Dentro de las pruebas clásicas se ha utilizado la determinación del índice de yodo, índice de saponificación, viscosidad, densidad, índice de refracción, absorbancia ultravioleta, fluorescencia y reacciones colorimétricas (Ordovas, 2000).

La utilización de técnicas como la espectroscopía de infrarrojo FT (Baeten *et al.*, 1996; Aparicio y Baeten, 1998; Tai *et al.*, 2002), espectroscopia en el infrarrojo medio (Marigheto *et al.*, 1998), HPLC en fase reversa acoplada a CG (Angerosa *et al.*, 1997) y RMN (Sacchi *et al.*, 1996) permiten detectar la presencia de cantidades inferiores al 1% de aceites extraños en aceite de oliva virgen extra.

Además de las adiciones intencionadas de aceites de distintas procedencias al aceite de oliva virgen extra, también y en algún punto de la cadena de producción pueden existir contaminaciones no deseadas.

El objetivo de este trabajo fue, en primer lugar, encontrar los parámetros más importantes que diferencian los aceites de semillas (soja y girasol) refinados, orujo de oliva refinados y aceite de oliva virgen extra que llegan a una empresa mezcladora y envasadora de aceites y que provienen de distintas refinerías y/o almazaras. Las cuantificaciones realizadas (contenido en ácidos grasos, escualeno, triglicéridos y valores de parámetros espectrofotométricos) se realizaron siguiendo métodos oficiales utilizando técnicas cromatográficas y espectrofotométricas sencillas de fácil aplicación en un laboratorio de análisis.

Asimismo, y en función de los parámetros diferenciadores de cada tipo de aceite, se intentará detectar posibles adulteraciones y/o contaminaciones de los aceites de semillas y orujo refinados en el aceite de oliva virgen, adicionando intencionadamente distintas proporciones al aceite de oliva virgen extra.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Toma de muestras

Para la realización de este trabajo se tomaron: 15 muestras de aceite virgen de la variedad "Picual" (procedentes de distintas almazaras de la zona de Jaén y Córdoba), 12 muestras de orujo de oliva refinado (obtenidas en tres refinadoras), 13 muestras de girasol refinado (obtenidas en cuatro refinadoras) y 21 muestras de soja (obtenidas en dos refinadoras).

Todas las muestras se tomaron de los camiones cisterna a su llegada a la empresa Aceites Abril S.A. (Ourense), analizándose el mismo día de la recepción.

Se adulteraron distintas muestras de aceite de oliva virgen extra (tomadas de forma aleatoria del total de las muestras analizadas) con volúmenes

variables (del 15% al 0,2%) de los aceites de orujo de oliva, girasol y soja refinados, también tomados de forma aleatoria.

2.2. Métodos analíticos

La determinación de los ácidos grasos se realizó siguiendo el método descrito en el reglamento CEE 796/2002. Para la separación, identificación y cuantificación se utilizó un equipo de cromatografía de gases Agilent 6890 N (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipado con un inyector manual split-splitless y un detector de ionización de llama. Las condiciones cromatográficas seguidas (rampas de temperatura y tiempos) aparecen recogidas en la Tabla 1. La inyección se realizó en modo splitless, siendo la temperatura del inyector de 250 °C y la del detector de 300 °C.

La separación de los diferentes ácidos grasos se llevó a cabo en una columna DB-23; 60 m; 0,32 mm de diámetro interno (J&W Scientific, Folsom, California, USA).

Para la determinación de escualeno se pesaron 0,1 g de muestra en un tubo de ensayo al que se le añadieron 15 mL de hexano, y posteriormente 0,2 mL de hidróxido potásico 2 N en etanol. Se agitó intensamente durante 1 minuto y posteriormente se dejó en reposo hasta la separación de las dos fases. De la fase orgánica se recogieron 1,5 mL que se diluyeron con 5 mL de hexano, inyectando 0,2 µL en el cromatógrafo de gases. Las condiciones cromatográficas fueron las seguidas en la determinación de los ácidos grasos. Para la cuantificación, utilizando estándar externo, se preparó una curva de calibrado empleando distintas concentraciones de escualeno que fue suministrado por Sigma Chemical Co. (Saint Louis, MO, USA).

La determinación de triglicéridos se realizó siguiendo el método descrito en el Reglamento CEE 2568/1991. Se pesaron 0,2 g de aceite a los que se le añadió 5 mL de acetona. Después de homogeneizar se tomaron 10 µL y se inyectaron en el cromatógrafo de líquidos de alta resolución Agilent 1100 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) equipado con un detector de índice de refracción. La separación se llevó a cabo en una columna Spherisor RP-18 (100 Å; 250 × 4 mm). La fase móvil utilizada fue acetona-acetonitrilo (1:1). El flujo

Tabla 1
Condiciones del desarrollo cromatográfico seguidas en la identificación y cuantificación de los ácidos grasos y del escualeno

Rampa	°C/min	T (°C)	Tiempo de mantenimiento (min)
Inicial		50	2
Rampa 1	10	180	5
Rampa 2	5	240	8
Rampa 3	10	260	3
Rampa 4	0	0	0

empleado fue de 1,2 mL/min y la temperatura del detector y la columna fue de 40 °C.

El parámetro ECN42 experimental se calculó sumando los porcentajes de las áreas de los triglicéridos con número equivalente de carbonos 42 y el parámetro Δ ECN42 por diferencia entre el valor de ECN42 experimental y un ECN42 teórico, obtenido teniendo en cuenta los ácidos grasos que forman los triglicéridos (Reglamento 2472/1997).

La prueba espectrofotométrica se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el reglamento CEE 2568/1991. Se pesaron 0,1 g de aceite y se disolvieron en ciclohexano, hasta un volumen de 10 mL. A continuación se determinó la absorbancia de la muestra a las longitudes de onda 232, 266, 270, 274 nm. Esta determinación se realizó utilizando un espectrofotómetro Agilent 8453 (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Se obtuvieron los parámetros K_{232} , K_{266} , K_{270} , K_{274} y con los valores de K_{266} , K_{270} y K_{274} se calculó el parámetro ΔK .

2.3. Análisis estadístico

Para la comparación de los parámetros estudiados en los distintos aceites, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un intervalo de confianza del 95% ($p \leq 0,05$) utilizando el programa informático Statistica 5.1 para Windows (Statsoft, Tulsa, OK, USA). Una vez determinada la existencia de diferen-

cias significativas se efectuó un análisis discriminante utilizando el mismo programa informático.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se muestran los valores de los contenidos en ácidos grasos, escualeno, triglicéridos y parámetros espectrofotométricos, obtenidos en las muestras de aceite de oliva virgen, orujo de oliva refinado y aceites de girasol y soja refinados.

Se observa una baja desviación en todos los parámetros estudiados para un mismo tipo de aceite. Estos aceites llegan a la empresa Aceites Abril siempre desde las mismas almazaras y refinadoras, que proporcionan aceites con características organolépticas y químicas constantes con el fin de suministrar al consumidor siempre productos homogéneos.

Los contenidos en ácidos grasos (expresados como porcentaje del total de ácidos grasos) en los aceites de oliva virgen extra y de orujo refinado, se encuentran dentro de los límites establecidos por el Reglamento de la Comunidad Económica Europea (Reglamento CEE N° 796/2002) y el Consejo Oleícola Internacional. Los valores encontrados en el aceite de oliva virgen extra, también están dentro del amplio rango de valores encontrados en la bibliografía para aceites de oliva producidos en distintos países (Boeckennogen, 1986; Bruni *et al.*, 1994; Esti *et al.*, 1996;

Tabla 2
Contenido en ácidos grasos, escualeno y valores de ECN42, Δ ECN42 y parámetros espectrofotométricos de 15 muestras de aceite de oliva virgen extra, 12 de aceite de orujo de oliva refinado, 13 de aceite de girasol refinado y 21 de aceite de soja refinado (valores medios \pm desviación estándar)

	Orujo de Oliva Refinado	Oliva Virgen Extra	Girasol Refinado	Soja Refinado
C14:0*	0,02 \pm 0,001	0,01 \pm 0,00	0,08 \pm 0,02	0,08 \pm 0,01
C16:0*	11,43 \pm 0,23	11,59 \pm 0,79	6,62 \pm 0,28	11,50 \pm 0,45
C16:1*	0,92 \pm 0,04	0,97 \pm 0,17	0,12 \pm 0,02	0,11 \pm 0,01
C17:0*	0,06 \pm 0,01	0,06 \pm 0,01	0,04 \pm 0,001	0,10 \pm 0,01
C17:1*	0,11 \pm 0,03	0,12 \pm 0,03	0,03 \pm 0,001	0,05 \pm 0,001
C18:0*	2,80 \pm 0,12	3,05 \pm 0,29	4,27 \pm 0,30	4,30 \pm 0,28
C18:1*	73,39 \pm 1,07	77,66 \pm 1,41	24,83 \pm 3,52	23,24 \pm 1,13
C18:2*	9,45 \pm 1,17	5,09 \pm 0,75	62,62 \pm 3,32	52,34 \pm 0,82
C18:3*	0,78 \pm 0,05	0,69 \pm 0,07	0,17 \pm 0,07	7,14 \pm 0,48
C20:0*	0,42 \pm 0,02	0,35 \pm 0,02	0,27 \pm 0,05	0,36 \pm 0,03
C20:1*	0,38 \pm 0,03	0,26 \pm 0,03	0,22 \pm 0,08	0,30 \pm 0,03
C22:0*	0,16 \pm 0,02	0,10 \pm 0,02	0,58 \pm 0,09	0,37 \pm 0,05
C24:0*	0,07 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,17 \pm 0,07	0,11 \pm 0,02
Trans-O	0,13 \pm 0,07	0,02 \pm 0,01	0,22 \pm 0,05	0,19 \pm 0,07
Trans-L + trans-L _n	0,15 \pm 0,03	0,02 \pm 0,01	0,17 \pm 0,03	0,24 \pm 0,08
AGS*	14,96 \pm 0,27	15,22 \pm 0,69	12,01 \pm 0,44	16,81 \pm 0,28
AGMI*	74,79 \pm 1,10	79,00 \pm 1,25	25,19 \pm 3,55	23,70 \pm 1,13
AGPI*	10,24 \pm 1,17	5,77 \pm 0,79	62,79 \pm 3,33	59,48 \pm 1,14
ECN42 _{exp} (%)	0,83 \pm 0,12	0,29 \pm 0,08	-	-
Δ ECN42 (%)	0,27 \pm 0,15	0,06 \pm 0,05	-	-
E (mg/100 g aceite)	162,09 \pm 37,88	553,33 \pm 79,31	-	-
K_{232}	3,21 \pm 0,29	1,65 \pm 0,24	-	-
K_{270}	1,22 \pm 0,13	0,13 \pm 0,03	-	-
ΔK	0,11 \pm 0,02	0,002 \pm 0,001	-	-

* Expresado como porcentaje de los ácidos grasos totales

AGS: Sumatorio del porcentaje de ácidos grasos saturados; **AGMI:** Sumatorio del porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados; **AGPI:** Sumatorio del porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados; **E:** contenido en escualeno en mg/100 g; **Trans-O:** Isómero trans del ácido oleico (C18:1); **Trans-L + trans-L_n:** Sumatorio de isómeros trans del ácido linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3)

Giacometti y Milin, 2001), sin embargo, difieren sensiblemente en el contenido de algunos ácidos grasos de aceites producidos en la región italiana de Tuscany (Pinelli *et al.*, 2003) donde se encuentran valores más bajos de ácido esteárico (1,72%) y oleico (59%) y más altos de ácido linoleico (19,8%).

La composición en ácidos grasos del aceite de oliva varía mucho dependiendo del tipo de cultivo, de las condiciones climáticas locales (Cimato, 1990; Mousa *et al.*, 1996) y de otra serie de factores como los relacionados con la tecnología de extracción (García *et al.*, 1996). En España, se han realizado estudios exhaustivos que versan sobre la influencia de estos parámetros en la producción de aceite a partir de aceitunas de distintas variedades como la Picual, Hojiblanca, Arbequina y Cornicabra (Aparicio *et al.*, 1990; Graell *et al.*, 1993; Hidalgo *et al.*, 1993; Motilva *et al.*, 1998; Cert *et al.*, 1992; Salvador *et al.*, 2001; Salvador *et al.*, 2003).

Los resultados obtenidos de la composición en ácidos grasos pertenecen a aceite de oliva virgen extra elaborada en distintas almazaras de las provincias de Jaén y Córdoba durante los años 2002 y 2003, utilizando aceitunas de la variedad Picual, siendo los valores obtenidos semejantes a los aportados por Aparicio *et al.* (1990) en un estudio encaminado a la caracterización de los aceites de oliva vírgenes andaluces.

Los parámetros ECN42 y Δ ECN42 fueron superiores en el aceite de orujo refinado que en el de oliva virgen extra como consecuencia de un mayor porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados. Los valores de ambos parámetros están dentro de los límites establecidos en el Reglamento CEE 796/2002.

Los valores de K_{232} , K_{270} y ΔK (que nos indicarían el estado de conservabilidad del aceite de oliva virgen extra), también se encuentran dentro de los límites establecidos en el Reglamento de la Comunidad Económica Europea y también son semejantes a los encontrados en la bibliografía en aceites de distintas procedencias y variedades (Giacometti y Milin, 2001; Ranalli *et al.*, 2001) lo que nos indica el buen estado de conservación de estos aceites.

Como consecuencia del refinado y debido a la producción de dienos y trienos conjugados (Lazón *et al.*, 1994), que también absorben a la longitud de onda de 270 nm y 232 nm, los valores de estos parámetros (K_{232} , K_{270} y ΔK) son superiores en el aceite de orujo refinado, encontrándose estos también dentro de los límites establecidos en Reglamento CEE 796/2002. Los valores de estos parámetros permiten diferenciar el aceite de oliva virgen extra del aceite de orujo refinado.

El contenido en escualeno, expresado como mg/100 g de aceite, es más elevado en el aceite de oliva virgen extra (553,33) que en el de orujo refinado (162,09), hecho ya observado por distintos autores y que es consecuencia de la isomerización producida durante la etapa de refinado (Varela *et al.*, 1988; Mariani *et al.*, 1992), de ahí los menores contenidos en el aceite de orujo refinado. Los valo-

res obtenidos en el aceite de oliva virgen están dentro del amplio rango encontrado en la bibliografía (136 – 708 mg/100 g) para este tipo de aceite de distintas variedades y procedencias (Boekennoogen, 1986; Mataix y Martínez, 1988) pero superiores a los encontrados por Giacometti y Milin (2001) y Mannina *et al.* (2001) en aceites producidos en Argentina, Italia y Croacia.

En base a estos resultados y teniendo en cuenta los valores de los parámetros que más discriminan los aceites de oliva virgen extra y de orujo refinado (contenido en escualeno y el parámetro ΔK) y realizando un análisis discriminante hemos podido diferenciar y clasificar correctamente ambos aceites, siendo las funciones de discriminación:

Aceite de oliva virgen extra:

$$F = 0,1446 \times [\text{escualeno}] - 92,9618 \times \Delta K - 40,1483$$

Aceite de orujo refinado:

$$F = 0,0219 \times [\text{escualeno}] + 767,6096 \times \Delta K - 44,0983$$

En cuanto a los aceites de semillas, se diferencian entre sí y con los aceites de oliva virgen extra y de orujo refinado por la composición de ácidos grasos. Los aceites de soja y girasol poseen mayores contenidos en triglicéridos ricos en ácidos linoleicos como la trinoleína y como consecuencia los porcentajes medios de este ácido graso son del 62,62% y 52,34% en los aceites de girasol y soja refinados, respectivamente, y muy superiores a los que presentan el aceite de oliva virgen extra (5,09%) y el de orujo refinado (9,45%).

Los porcentajes medios de los ácidos grasos en los aceites de soja y girasol se encuentran dentro de los límites establecidos en el Real Decreto 308/1983 y dentro del rango de valores determinados por otros autores (Varela *et al.*, 1988; Sipos y Szuhaj, 1996; García *et al.*, 1998; Demir y Cetin, 1999).

Como cabría esperar, en los aceites de semillas no se detectó escualeno ya que éste, se encuentra en concentraciones muy bajas en los aceites de girasol (entre 8 y 19 mg/100 g aceite) y en los aceites de soja (entre 7 y 17 mg/100 g aceite) (Mehlenbacher, 1986), y como consecuencia del refinado y por una isomerización (Mariani *et al.*, 1992) se transformaría en compuestos de masa molecular 410 y 408 (Mariani *et al.*, 1992; Lanzón *et al.*, 1994).

Para realizar el estudio de adulteración y/o contaminación, se le adicionaron a distintas muestras de aceite de oliva virgen extra (tomadas de forma aleatoria del total de las muestras analizadas) volúmenes variables (entre el 15% y 0,2%) de aceite de orujo de oliva refinado, aceite de girasol refinado y aceite de soja refinado tomadas también de forma aleatoria, hasta llegar a un aceite que presenta alguno de los parámetros estudiados fuera de los límites establecidos en el Reglamento CEE 796/2002 para el aceite de oliva virgen extra.

En la Tabla 3 se muestran los valores de los parámetros composicionales y espectrofotométricos

Tabla 3

Contenido en ácidos grasos, escualeno y valores de ECN42, Δ ECN42 y parámetros espectrofotométricos de 5 muestras de aceite de oliva virgen extra adulteradas cada una de ellas con el 10% de aceite de orujo de oliva refinado (A), el 1% de aceite de girasol refinado (B) y el 2% de aceite de soja refinado (valores medios \pm desviación estándar)

	Oliva Virgen Extra	A	B	C
C14:0*	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
C16:0*	12,17 \pm 0,84 ^a	12,40 \pm 1,31 ^a	12,22 \pm 1,10 ^a	12,14 \pm 0,61 ^a
C16:1*	1,09 \pm 0,18 ^a	1,04 \pm 0,09 ^a	1,03 \pm 0,09 ^a	1,04 \pm 0,09 ^a
C17:0*	0,06 \pm 0,01 ^a	0,07 \pm 0,02 ^a	0,07 \pm 0,02 ^a	0,07 \pm 0,02 ^a
C17:1*	0,12 \pm 0,02 ^a	0,13 \pm 0,04 ^a	0,13 \pm 0,05 ^a	0,13 \pm 0,05 ^a
C18:0*	2,91 \pm 0,18 ^a	3,14 \pm 0,37 ^a	3,21 \pm 0,41 ^a	3,20 \pm 0,42 ^a
C18:1*	77,08 \pm 1,44 ^a	75,56 \pm 2,02 ^a	75,35 \pm 2,02 ^a	74,84 \pm 1,52 ^a
C18:2*	5,03 \pm 0,52 ^a	6,16 \pm 0,85 ^{ab}	6,52 \pm 1,04 ^b	6,97 \pm 1,05 ^b
C18:3*	0,74 \pm 0,02 ^a	0,71 \pm 0,04 ^a	0,70 \pm 0,04 ^a	0,85 \pm 0,05 ^b
C20:0*	0,36 \pm 0,01 ^a	0,36 \pm 0,02 ^a	0,36 \pm 0,02 ^a	0,36 \pm 0,01 ^a
C20:1*	0,28 \pm 0,04 ^a	0,26 \pm 0,01 ^a	0,25 \pm 0,02 ^a	0,25 \pm 0,02 ^a
C22:0*	0,10 \pm 0,01 ^a	0,10 \pm 0,02 ^a	0,11 \pm 0,02 ^a	0,10 \pm 0,01 ^a
C24:0*	0,05 \pm 0,01 ^a	0,05 \pm 0,01 ^a	0,05 \pm 0,01 ^a	0,05 \pm 0,01 ^a
Trans-O	0,01 \pm 0,002 ^a	0,03 \pm 0,01 ^b	0,01 \pm 0,001 ^a	0,01 \pm 0,002 ^a
Trans-L + trans-L _n	0,02 \pm 0,01 ^a	0,06 \pm 0,01 ^b	0,05 \pm 0,01 ^b	0,06 \pm 0,01 ^b
AGS*	15,65 \pm 0,76 ^a	16,14 \pm 1,17 ^a	16,02 \pm 0,97 ^a	15,93 \pm 0,40 ^a
AGMI*	78,57 \pm 1,26 ^a	77,00 \pm 1,90 ^a	76,76 \pm 1,90 ^a	76,25 \pm 1,37 ^a
AGPI*	5,78 \pm 0,52 ^a	6,87 \pm 0,87 ^{ab}	7,22 \pm 1,06 ^b	7,82 \pm 1,9 ^b
ECN42 _{exp} (%)	0,28 \pm 0,09 ^a	0,45 \pm 0,05 ^b	0,71 \pm 0,13 ^c	0,98 \pm 0,29 ^d
Δ ECN42 (%)	0,07 \pm 0,04 ^a	0,12 \pm 0,02 ^a	0,36 \pm 0,07 ^b	0,55 \pm 0,21 ^c
E(mg/100g aceite)	560,32 \pm 47,07 ^a	381,94 \pm 49,34 ^b	531,13 \pm 71,95 ^{ac}	485,47 \pm 54,36 ^{ac}
K ₂₃₂	1,60 \pm 0,21 ^a	1,86 \pm 0,14 ^b	1,72 \pm 0,11 ^{ab}	1,77 \pm 0,16 ^{ab}
K ₂₇₀	0,13 \pm 0,03 ^a	0,25 \pm 0,04 ^b	0,21 \pm 0,04 ^b	0,16 \pm 0,02 ^{ab}
Δ K	0,002 \pm 0,001 ^a	0,009 \pm 0,001 ^b	0,007 \pm 0,001 ^c	0,002 \pm 0,001 ^a

^{a-d} Valores con distinto superíndice en la misma fila resultaron significativamente diferentes ($p \leq 0,05$).

* Expresado como porcentaje de los ácidos grasos totales

AGS: Sumatorio del porcentaje de ácidos grasos saturados; **AGMI:** Sumatorio del porcentaje de ácidos grasos monoinsaturados; **AGPI:** Sumatorio del porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados; **E:** contenido en escualeno, **Trans-O:** Isomero trans del ácido oleico (C18:1), **Trans-L + trans-L_n:** Sumatorio de isómeros trans de ácido linoleico (C18:2) y linolénico (C18:3). **N.D.:** No detectado.

de los aceites adulterados y/o contaminados. Los resultados que se presentan son los obtenidos al adulterar cinco muestras distintas de aceite de oliva virgen extra de la variedad Picual.

Se ha podido detectar adulteraciones: con el 10% de aceite de orujo de oliva refinado (A), con el 1% de aceite de girasol refinado (B) y con el 2% de soja refinado (C).

En función de los parámetros que diferencian los distintos aceites y teniendo en cuenta además los isómeros trans del ácido linoleico y linolénico (formados durante el refinado de los aceites) hemos podido constatar (teniendo como referencia los límites establecidos en el Reglamento CEE 796/2002) que los parámetros K₂₇₀ y la suma de los porcentajes de los ácidos grasos trans linoleico y linolénico permiten detectar la adulteración A y finalmente, el parámetro Δ ECN42 y la suma de los porcentajes de los ácidos grasos trans linoleico y linolénico la adulteración B y C.

Gamazo *et al.* (2002) determinando el contenido en ácidos grasos por GC-MS, limitó la detección del aceite de girasol refinado a partir del 1% en el aceite de oliva virgen extra.

Tomando como variables discriminantes los parámetros Δ ECN42, Δ K, concentración de escualeno y la suma de los porcentajes de los isómeros trans-

linoleico y trans-linolénico (Trans-L + trans-L_n) se ha podido diferenciar correctamente la adulteración efectuada (A, B y C).

Las funciones de discriminación obtenidas y la representación gráfica (Figura 1) de los valores de dichas funciones para todas las muestras de aceite adulteradas se muestran a continuación:

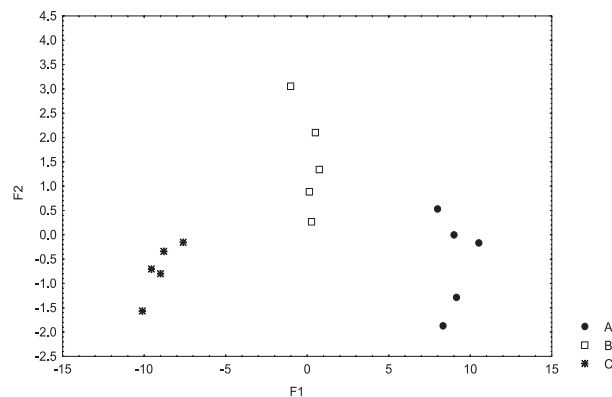


Figura 1

Representación gráfica de los valores de las funciones de discriminación canónicas de las muestras de aceite adulteradas con el 10% de aceite de orujo de oliva refinado (A), el 1% de aceite de girasol refinado (B) y el 2% de aceite de soja refinado.

$$F1 = -0,67832 \times \Delta E_{CN42} + 1,6863 \times \Delta K - 1,4007 [\text{escualeno}] - 0,27594 \times [L + Ln]$$

$$F2 = 0,577524 \times \Delta E_{CN42} + 0,34491 \times \Delta K + 0,5726 [\text{escualeno}] - 0,75295 \times [L + Ln]$$

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a la empresa Aceites Abril S.L. por la ayuda prestada en la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Amr AS, Abu Al Rub AI. 1993. Evaluation of the Bellier Test in the Detection of Olive Oil Adulteration with Vegetable Oils. *J. Sci. Food Agric.* **61**, 435-437.
- Angerosa F, Camara L, Cumitini S, Gleixner G, Reniero F. 1997. Carbon stable isotopes and olive oil adulteration with pomace oil. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 3044-3048.
- Aparicio R, Baeten V. 1998. Fats and Oils Authentication by FT Raman. *Ocl-Oleagineux Corps Gras Lipides* **5**, 293-295.
- Aparicio R, Ferreiro L, Cert A, Lazón A. 1990. Caracterización de aceites de oliva vírgenes andaluces. *Grasas Aceites* **41**, 23-39.
- Baeten V, Meurens M, Morales MT, Aparicio R. 1996. Detection of Virgin Olive Oil Adulteration by Fourier Transform Raman Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 2225-2230.
- Blanch GP, Villen J, Herraiz M. 1998. Rapid Analysis of Free Erythrodilol and Uvaol in Olive Oils by Coupled Reversed Phase Liquid Chromatography-Gas Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 1027-1030.
- Boekennoogen HA. 1986. Analysis and Characterization of Oils, Fats and Fats Products. John Wiley & Sons, Inc. New York. EE.UU.
- Bruni U, Cortesi N, Fiorino P. 1994. Influence of agricultural techniques, cultivar and area of origin on characteristics of virgin olive oil and on levels of some its minor components. *Olivae* **53**, 28-33.
- Cert A, Alba J, Camino MC, Ruíz A, Hidalgo F, Moreda W, Moyano MJ, Martínez F, Tubailh R, Olías JM. 1992. Influencia de los sistemas de extracción sobre las características y los componentes menores del aceite de oliva virgen extra. *Olivae* **79**, 41-50.
- Cimanto A. 1990. Effect of agronomic factors on virgin olive oil quality. *Olivae* **31**, 20-31.
- Demir C, Cetin M. 1999. Determination of tocopherols, fatty acids and oxidative stability of pecan, walnut and sunflower oils. *Deutsche Lebensmittel Rundschau* **95**, 278-282.
- Esti M, Gambacorta G, Carrone A, Tivisonno MC. 1996. Caratteristiche qualitative e compositive di oli vergini di oliva in Molise. *Riv. Ital. Sost. Grasse* **73**, 101-106.
- Favier JP, Bicanic D, Cozijnsen J, Veldhuizen B, Helander P. 1998. CO₂ Laser Infrared Optothermal Spectroscopy for Quantitative Adulteration Studies in Binary Mixtures of Extra-Virgin Olive Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 359-362.
- Gamazo J, García S, Simal J. 2002. Control of contamination of olive oil by sunflower seed oil in bottling plants by GC-MS of fatty acid methyl esters. *Food Control* **7**, 463-467.
- García JM, Gutiérrez F, Barrera MJ, Albi MA. 1996. Storage of mill olives on an industrial scale. *J. Sci. Food Agric.* **44**, 590-593.
- García MC, Marina ML, Laborda F, Torre M. 1998. Chemical characterization of commercial soybean products. *Food Chem.* **62**, 325-331.
- Giacometti J, Milin C. 2001. Composition and qualitative characteristics of virgin olive oils produced in Northern Adriatic region, Republic of Croatia. *Grasas Aceites* **52**, 397-402.
- Graell J, Arbós J, Duró V, Clota J, Torrelles R, Ciria R, Puig J, Munté M. 1993. Calidad del aceite de oliva virgen D.O. Borjas Blancas. *Alimentación Equipos y Tecnología* **Octubre 9**, 97-127.
- Hidalgo F, Navas MA, Guinda A, Ruíz A, León M, Lazón A, Maestro R, Janer ML, Pérez MC, Cert A, Alba J, Gutiérrez F, Dobargantes MC, Graciani E. 1993. La calidad del aceite de oliva virgen: posibles nuevos criterios para su evaluación. *Grasas Aceites* **44**, 10-17.
- Lanzón A, Albi T, Cert A, Gracián J. 1994. The hydrocarbon fraction of virgin olive oil and changes resulting from refining. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **71**, 285-291.
- Mannina L, Fontanazza G, Patumi M, Ansanelli G, Segre A. 2001. Italian and Argentine olive oils: a NMR and gas chromatographic study. *Grasas Aceites* **52**, 380-388.
- Mariani C, Venturini S, Bondioli D, Fedeli E, Grob K. 1992. Evaluation of the Variations Products by Bleaching Process on the more meaningful minor components, free and esterified in olive oil. *Riv. Ital. Sost. Grasse* **69**, 393-398.
- Marigheto NA, Kemsley EK, Defernez M, Wilson RH. 1998. A Comparison of Mid-Infrared and Raman Spectroscopies for the Authentication of Edible Oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75**, 987-992.
- Mataix y Martínez 1988. El aceite de oliva, bases para el futuro. Dirección General de Investigación y Extensión Agrarias. Consejería de Agricultura y Pesca. Junta de Andalucía. Sevilla. España.
- Mehlenbacher VC. 1986. The analysis of fats and oils. The Gerard Press Publ. IL. Boston. EE.UU.
- Motilva MJ, Jaria I, Belart I, Romero MP. 1998. Estudio de la calidad del aceite de oliva virgen de la Denominación de Origen Les Garrigues (Lleida) durante la campaña 1995/96. *Grasas Aceites* **49**, 425-433.
- Mousa YM, Gerasopoulos D, Metzidakis I, Kiritsakis A. 1996. Effect of altitude on fruit and oil quality characteristics of *Mastoides* olives. *J. Sci. Food Agric.* **71**, 345-350.
- Ordovas JM. 2000. Olives and olive oils. En: *Wiley Encyclopedia of Food Science and Technology* 2nd Ed., Frederic J.F. (Ed.). John Wiley & Sons Inc., New York. EE.UU. pp. 1745-1779.
- Pinelli P, Galardi C, Mulinacci N, Vincieri FF, Cimato A, Romani A. 2003. Minor polar compound and fatty acid analysis in monocultivar virgin olive oils from Tuscany. *Food Chem.* **80**, 331-336.
- Ranalli A, Cabras P, Lannucchi E, Contento S. 2001. Lipochromes, vitamins, aromas and other components of virgin olive oil affected by processing technology. *Food Chem.* **73**, 445-451.
- Real Decreto n° 308/1983 de 25 de enero. Reglamentación Técnico-Sanitaria de los Vegetales Comestibles. BOE n° 44 (23/02/83) pp. 4853. Rectificado BOE n° 117 (17/05/83) pp. 13675.
- Reglamento CEE n° 2568/1991 de 11 de julio relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis. DOCE n° 248 (05/11/91) pp. 1-83. Rectificado DOCE n° 347 (28/11/92) pp. 69.
- Reglamento CEE n° 2472/1997 de 11 de diciembre que modifica el Reglamento (CEE) n° 2568/91 relativo a

las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis y el Reglamento (CEE) n° 2658/87 del Consejo relativo a la nomenclatura arancelaria y estadística y al arancel aduanero común. DOCE n° 341 (12/12/97) pp. 25-40. Rectificado DOCE n° 7 (13/01/98) pp. 56 y DOCE n° 63 (04/03/98) pp. 34.

Reglamento CEE n° 796/2002 de 6 de junio que modifica el Reglamento (CEE) n° 2568/1991 de 11 julio 1991 (LCEur 1991, 1074 y LCEur 1992, 3597), relativo a las características de los aceites de oliva y de los aceites de orujo de oliva y sobre sus métodos de análisis, así como las notas complementarias que figuran en el Anexo del Reglamento (CEE) n° 2658/1987 de 23 julio 1987 (LCEur 1987, 3037 y LCEur 1988, 2637), relativo a la nomenclatura arancelaria y estadística y al arancel aduanero común. DOCE n° 128 (15/05/02) pp. 8-29.

Ruiz del Castillo ML, Caja MM, Herraiz M, Blanch GP. 1998. Rapid Recognition of Olive Oil Adulterated with Hazelnut Oil by Direct Analysis of the Enantiomeric Composition of Filbertone. *J. Agric. Food Chem.* **46**, 5128-5131.

Sacchi R, Patumi M, Fontanazza G, Barone P, Fiordiponti P, Mannina L, Rossi E, Segre AL. 1996. A high-field ¹H nuclear magnetic resonance study of the minor

components in virgin olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **73**, 747-758.

Salvador MD, Aranda F, Gómez Alonso S, Fregapane G. 2001. Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. Composition, quality and oxidative stability. *Food Chem.* **74**, 267-274.

Salvador MD, Aranda F, Gómez Alonso S, Fregapane G. 2003. Influence of extraction system, production year and area on Cornicabra virgin olive oil: a study of five crop seasons. *Food Chem.* **80**, 359-366.

Sipos EE y Szuhaj BE. 1996. Soybean Oil. En: *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. Hui Y.H. (Ed). John Wiley & Sons. New York. EE.UU. pp. 497-601.

Tay A, Sing RK, Krishnan SS, Gore JP. 2002. Authentication of Olive Oil Adulterated with Vegetable Oils Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Lebens. Wiss. Technol.* **35**, 99-103.

Varela G, Render AE, Morton ID. 1988. Frying of food. Ellis Horwood Ltd. Chichester. Reino Unido.

Visioli F, Galli C. 1998. The effect of minor constituents of olive oil on cardiovascular disease: new findings. *Nutrition Rev.* **56**, 142-147.

Recibido: 23/1/07

Aceptado: 19/10/07